

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 8 - 6 4 2 3 7	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 64237
(43) 【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 3 月 8 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) March 8 day
(54) 【発明の名称】 非水電解液電池	(54) [Title of Invention] NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION BATTERY
(51) 【国際特許分類第 6 版】 H01M 10/40 A 6/16 A	(51) [International Patent Classification 6th Edition] H01M 10/40 A 6/16 A
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 3	[Number of Claims] 3
【出願形態】 F D	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 4	[Number of Pages in Document] 4
(21) 【出願番号】 特願平 6 - 2 2 5 9 2 3	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 225923
(22) 【出願日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 8 月 2 5 日	(22) [Application Date] 1994 (1994) August 25 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 1 8 8 9	[Applicant Code] 000001889
【氏名又は名称】 三洋電機株式会社	[Name] SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号	[Address] Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 上原 真弓	[Name] Uehara, Mayumi
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内	[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 小路 良浩	[Name] Oji Yoshihiro
【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社内	[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】西尾 晃治

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】斎藤 俊彦

【住所又は居所】大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
三洋電機株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒に LiPF_6 を溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池であって、前記非水電解液が、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種のリチウム塩を含有している。

【効果】非水電解液が特定のリチウム塩を含有しているので、充電状態で保存した場合においても自己放電しに

[Name] Nishio, Koji

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Saito, Toshihiko

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

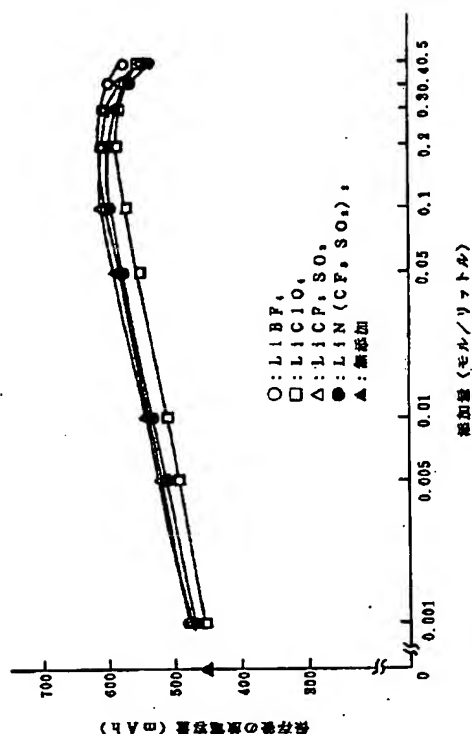
[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Melting LiPF_6 in mixed solvent which consists of negative electrode and the cyclic carbonate ester 10 to 90 vol% and linear carbonate ester 90 to 10 vol% designating positive electrode and lithium as active substance being a nonaqueous electrolyte solution battery which has with nonaqueous electrolyte solution and separator which become, the aforementioned nonaqueous electrolyte solution, contains lithium salt of at least one kind which is chosen from group which consists of LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 and the $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

[Effect(s)] Because nonaqueous electrolyte solution contains specific lithium salt, when it retains with the charged state in, self

くく、保存特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムを活性物質とする負極と、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒にLiPF₆を溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池において、前記非水電解液が、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃及びLiN(CF₃SO₂)₂よりなる群から選ばれた少なくとも一種のリチウム塩を含有していることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記非水電解液が前記リチウム塩を0.05～0.50モル/リットル含有する請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】前記非水電解液が前記リチウム塩を0.10～0.30モル/リットル含有する請求項1記載の非水電解液電池。

discharging it is difficult to do, in storage property is superior.

[Claim(s)]

[Claim 1] Melting LiPF₆ in mixed solvent which consists of negative electrode and the cyclic carbonate ester 10 to 90 vol% and linear carbonate ester 90 to 10 vol% which designate positive electrode and lithium as the active substance in nonaqueous electrolyte solution battery which has with nonaqueous electrolyte solution and separator which become, aforementioned nonaqueous electrolyte solution, nonaqueous electrolyte solution battery which designates that the lithium salt of at least one kind which is chosen from group which consists of the LiBF₄, LiClO₄, LiCF₃SO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂ is contained as feature.

[Claim 2] Aforementioned nonaqueous electrolyte solution nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 which the aforementioned lithium salt 0.05 to 0.50 mole/liter is contained.

[Claim 3] Aforementioned nonaqueous electrolyte solution nonaqueous electrolyte solution battery which is stated in Claim 1 which the aforementioned lithium salt 0.10 to 0.30 mole/liter is contained.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは保存特性に優れた非水電解液電池を得ることを目的とした、非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水電解液電池が、エネルギー密度が高い、非水電解液を使用するため水の分解電圧を考慮する必要が無く高電圧化が可能である、などの利点を有することから、注目されている。

【0003】而して、非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 （ヘキサフルオロリン酸リチウム）、 LiBF_4 （テトラフルオロボウ酸リチウム）などが使用されているが、なかでも LiPF_6 を溶質とする電解液は、イオン伝導度の高いので、汎用されているものの一つである。

【0004】しかしながら、 LiPF_6 を炭酸エステルに溶かした非水電解液を使用すると、充電状態で保存した場合に、炭酸エステルの分解（自己放電）が起こるため、保存中に電池容量が低下するという問題があった。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであり、充電状態で保存した場合でも自己放電が起こりにくい、保存特性に優れた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、正極と、リチウムを活性物質とする負極と、環状炭酸エステル10～90体積％と鎖状炭酸エステル90～10体積％とからなる混合溶媒に LiPF_6 を溶かしてなる非水電解液と、セパレータとを備える非水電解液電池において、前記非水電解液が、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれた少なくとも一種のリチウム塩を含有していることを特徴とする。

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention related to nonaqueous electrolyte solution battery, details designated that nonaqueous electrolyte solution battery which is superior in storage property is obtained as objective, it regards the improvement of nonaqueous electrolyte solution.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention] In order recently, nonaqueous electrolyte solution battery, energy density is high, to use nonaqueous electrolyte solution it is not necessary to consider decomposition potential of water voltage raising is possible, from fact that it possesses or other benefit, it is observed.

[0003] Therefore, as solute of nonaqueous electrolyte solution, LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate) and LiBF_4 (lithium tetrafluoroborate) etc are used, but because electrolyte solution which designates LiPF_6 as solute even among them ionic conductivity is high, it is a one of those which are widely used.

[0004] But, when nonaqueous electrolyte solution which melted LiPF_6 in carbonate ester is used, because when it retains with charged state, disassembly (self discharging) of the carbonate ester happens, there was a problem that battery capacity decreases while retaining.

[0005] As for this invention, in order that this problem is solved, it is something which can be done, it designates that nonaqueous electrolyte solution battery where self discharging is difficult to happen even with when it retains with charged state, in the storage property is superior is offered as object.

[0006]

[Means to Solve the Problems] Relates to this invention in order to achieve above-mentioned object as for nonaqueous electrolyte solution battery (Below, "this invention battery" with it names.) which, Melting LiPF_6 in mixed solvent which consists of negative electrode and the cyclic carbonate ester 10 to 90 vol% and linear carbonate ester 90 to 10 vol% which designate positive electrode and lithium as the active substance aforementioned nonaqueous electrolyte solution, designates that lithium salt of at least one kind which is chosen from group which consists of LiBF_4 , LiClO_4 , the LiCF_3SO_3 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ is contained as feature in nonaqueous electrolyte solution battery which has with nonaqueous electrolyte solution and separator which become.

【0007】本発明における非水電解液は、環状炭酸エステル10～90体積%と鎖状炭酸エステル90～10体積%とからなる混合溶媒に LiPF_6 を溶かしてなるものである。環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの比率が上述の範囲に規制されるのは、この範囲を外れると溶媒が不安定となるため負極と反応して分解し、電池の保存特性が悪くなるからである。

【0008】環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートが例示され、また鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジブチルカーボネートが例示される。これらの環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステルは、それぞれ一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0009】非水電解液の好適なリチウム塩含有量は、0.05～0.50モル/リットル、より好ましくは0.10～0.30モル/リットルである。リチウム塩含有量が0.05モル/リットル未満の場合は、保存特性が十分に改善されず、また同含有量が0.50モル/リットルを越えた場合は、非水電解液の粘度が高くなり過ぎて電導度が低下し、放電容量が低下する。

【0010】本発明における正極活物質は特に限定されない。例えばマンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム及びニオブの各金属の酸化物を使用することができる。また、これらの金属を2種以上含有する金属複合酸化物を使用してもよい。

【0011】リチウムを活物質とする負極としては、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質を電極材料とするものが挙げられる。リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な物質としては、リチウム-錫合金、リチウム-アルミニウム合金等のリチウム合金や、コークス、黒鉛等の炭素材料が例示される。

【0012】

【作用】本発明電池においては、充電状態で保存した場合においても、使用せる混合溶媒の分解（自己放電）が起こりにくい。これは、非水電解液が特定のリチウム塩を含有しない従来の非水電解液においては、 LiPF_6 が非水電解液中で解離して PF_5 が生成し（反応式：L

[0007] Nonaqueous electrolyte solution in this invention melting LiPF_6 in mixed solvent which consists of cyclic carbonate ester 10 to 90 vol% and linear carbonate ester 90 to 10 vol%, is something which becomes. When it deviates from this range, because solvent becomes unstable, reacting with negative electrode, to disassemble fact that ratio of the cyclic carbonate ester and linear carbonate ester is regulated in above-mentioned range, because the storage property of battery becomes bad.

[0008] As cyclic carbonate ester, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate and vinylene carbonate are illustrated, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, methylpropyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, the ethyl propyl carbonate, ethyl butyl carbonate, dipropyl carbonate, dipropyl carbonate and dibutyl carbonate are illustrated in addition as linear carbonate ester. These cyclic carbonate ester and linear carbonate ester may use one kind alone respectively, to jointly use according to need 2 kinds or more are possible.

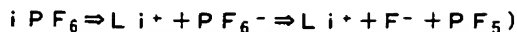
[0009] Preferred lithium salt content of nonaqueous electrolyte solution, is 0.05 to 0.50 mole/liter and more preferably 0.10 to 0.30 mole/liter. When lithium salt content is under 0.05 mole/liter, storage property is not improved by the satisfactory, in addition when same content exceeds 0.50 mole/liter, viscosity of the nonaqueous electrolyte solution becoming too high, electrical conductivity decreases, discharge capacity decreases.

[0010] Positive electrode active material in this invention especially is not limited. oxide of each metal of for example manganese, cobalt, nickel, vanadium and niobium can be used. In addition, it is possible to use metal composite oxide which these metal the 2 kinds or more is contained.

[0011] Those which designate substance which intercalation and deintercalation doing metallic lithium or the lithium ion is possible as electrode material can list as negative electrode which designates the lithium as active substance. lithium-tin alloy, lithium-aluminum alloy or other lithium alloy and coke and graphite or other carbon material are illustrated intercalation and deintercalation lithium ion as substance whose it is possible to do.

[0012]

[Work or Operations of the Invention] Regarding this invention battery, when it retains with charged state in, the disassembly (self discharging) of mixed solvent which is used is difficult to happen. As for this, nonaqueous electrolyte solution does not contain specific lithium salt regarding conventional nonaqueous



、この生成したPF₅が、炭酸エステル中のC-O結合を切断し、該炭酸エステルを分解するのに対して、上記非水電解液が特定のリチウム塩を含有する本発明電池においては、リチウム塩から生成したアニオン(BF₄⁻など)がPF₆⁻の分解(PF₆⁻⇒F⁻+PF₅)を抑制し、非水電解液を安定化するためと考えられる。

[0013]

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】(実施例1)単3型(AAサイズ)の非水電解液電池(本発明電池)を作製した。

【0015】〔正極の作製〕正極活物質としてのLiCoO₂ 85重量部と、導電剤としての炭素粉末10重量部と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末(5重量部)の5重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液とを混合してスラリーを調製し、次いでこのスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法にて塗布し、100°Cで2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0016】〔負極の作製〕天然黒鉛85重量部を結着剤としてのフッ素樹脂粉末(15重量部)の5重量%NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、次いでこのスラリーを銅箔の片面にドクターブレード法にて塗布し、100°Cで2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0017】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶かした後、さらにLiBF₄を添加混合して、LiBF₄を0.20モル/リットル含有する非水電解液を調製した。

【0018】〔電池の組立〕以上の正負両極及び電解液を用いて円筒型の本発明電池A1(直径:13.8mm;高さ:48.9mm)を組み立てた。なお、セパレータとしてイオン透過性のポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0019】図1は作製した本発明電池A1を模式的に

electrolyte solution where, LiPF₆ in nonaqueous electrolyte solution, dissociated doing, PF₅ forms and (reaction scheme: LiPF₆ ⇒ Li⁺ + PF₆⁻ ⇒ Li⁺ + F⁻ + PF₅), this the PF₅ which it forms, cuts off C-O bond in carbonate ester, anion (Such as BF₄⁻) which it forms from lithium salt vis-a-vis, above-mentioned nonaqueous electrolyte solution contains specific lithium salt regarding this invention battery where in order to disassemble said carbonate ester, controls disassembly (PF₆⁻ ⇒ F⁻ + PF₅) of PF₆⁻, can think of nonaqueous electrolyte solution for sake of it is stabilized.

[0013]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example, but this invention it is not something which is limited in the below-mentioned Working Example, modifying appropriately in range which does not modify gist, it is something whose it is possible to execute.

[0014] (Working Example 1) Nonaqueous electrolyte battery (this invention battery) of type AA (AA size) was produced.

[0015] [Production of positive electrode] Mixing with carbon powder 10 parts by weight and adhesive and 5 weight % N-methyl-pyrrolidone (NMP) solution of fluororesin powder (5 parts by weight), as the LiCoO₂ 85 parts by weight and conductor as positive electrode active material it manufactured slurry, applied this slurry to both surfaces of aluminum foil next with doctor blade method, the 2 hours vacuum drying did with 100 °C and produced positive electrode.

[0016] [Production of negative electrode] Dispersing to 5 weight % NMP solution of fluororesin powder (15 parts by weight), with natural graphite 85 parts by weight as adhesive it manufactured slurry, applied this slurry to one surface of copper foil next with doctor blade method, 2 hours vacuum drying did with 100 °C and produced the negative electrode.

[0017] [Manufacturing electrolyte solution] 1 mole/liter after melting LiPF₆, furthermore adding and mixing doing the LiBF₄ in volume mixed solvent of ethylene carbonate and diethyl carbonate etc, it manufactured nonaqueous electrolyte solution which the LiBF₄ 0.20 mole/liter is contained.

[0018] [Assembly of battery] Cylindrical this invention battery A1 (diameter: 13.8 mm; height: 48.9 mm) was assembled making use of positive/negative both electrodes and electrolyte solution above. Furthermore, microporous membrane of polypropylene of ionic permeability was used as the separator.

[0019] Figure 1 is sectional view which shows this invention bat

示す断面図であり、図示の電池A1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収納されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0020】（実施例2）非水電解液の調製において、 LiBF_4 に代えて LiCF_3SO_3 （トリフルオロメタンスルホン酸リチウム）を0.20モル／リットル添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立てた。

【0021】（実施例3）非水電解液の調製において、 LiBF_4 に代えて LiClO_4 （過塩素酸リチウム）を0.20モル／リットル添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0022】（実施例4）非水電解液の調製において、 LiBF_4 に代えて $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （トリフルオロメタンスルホンイミドリチウム）を0.20モル／リットル添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A4を組み立てた。

【0023】（比較例）非水電解液の調製において、 LiBF_4 を添加混合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池Bを組み立てた。

【0024】〔各電池の保存特性〕本発明電池A1～A4及び比較電池Bについて自己放電率を求め、各電池の保存特性を調べた。自己放電率は、次に示すようにして求めた。

【0025】（保存しなかった場合の放電容量）組み立て直後の各電池を、200mAで4.1Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存しなかった場合の放電容量を求めた。

【0026】（保存した場合の放電容量）同様に、組み立て直後の各電池を、200mAで4.1Vまで充電し、60°Cで二ヵ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存後の放電容量を求めた。

tery A1 which is produced in the schematic, battery A1 in illustration, consists of separator 3, positive electrode lead 4, the negative electrode lead 5, anode external terminal 6 and negative electrode can 7 etc which alienate positive electrode 1, the negative electrode 2 and these both electrodes. positive electrode 1 and negative electrode 2, through separator 3 which nonaqueous electrolyte solution was filled, with state which is retracted in coil are stored up inside the negative electrode can 7, as for positive electrode 1 through positive electrode lead 4, in addition, negative electrode 2 through negative electrode lead 5, is connected by negative electrode can 7 to anode external terminal 6, to the outside has reached point where it can remove with chemical energy which it occurs with battery inside as electrical energy.

[0020] (Working Example 2) At time of manufacturing nonaqueous electrolyte solution, replacing to LiBF_4 , other than thing which LiCF_3SO_3 (lithium trifluoromethane sulfonate) 0.20 mole/liter adding and mixing is done it assembled the this invention battery A2 with as similar to Working Example 1.

[0021] (Working Example 3) At time of manufacturing nonaqueous electrolyte solution, replacing to LiBF_4 , other than thing which LiClO_4 (lithium perchlorate) 0.20 mole/liter adding and mixing is done it assembled the this invention battery A3 with as similar to Working Example 1.

[0022] (Working Example 4) At time of manufacturing nonaqueous electrolyte solution, replacing to LiBF_4 , other than thing which $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (trifluoromethane sulfonimide lithium) 0.20 mole/liter adding and mixing is done it assembled the this invention battery A4 with as similar to Working Example 1.

[0023] (Comparative Example) At time of manufacturing nonaqueous electrolyte solution, other than thing which the LiBF_4 adding and mixing is not done comparison battery B was assembled with as similar to the Working Example 1.

[0024] [Storage property of each battery] Autodischarge ratio was sought concerning this invention battery A1 to A4 and comparison battery B, storage property of each battery was inspected. As shown next, it sought autodischarge ratio.

[0025] (It does not retain discharge capacity when) Each battery immediately after assembling, with 200 mA to 4.1 V after charging, with 200 mA discharging to 2.75 V, it sought the discharge capacity when it does not retain.

[0026] (It retains discharge capacity when) In same way, it assembled and with 200 mA charged each battery immediately after, to 4.1 V, with 60 °C two-month period after retaining, with 200 mA it discharged to 2.75 V, sought discharge capacity after retaining.

【0027】60°Cでの二ヵ月間の保存は、室温での三ヵ年の保存に相当するので、室温での1年当たりの自己放電率を下式に基づき算出した。各電池の自己放電率を表1に示す。

【0028】自己放電率(%/年) = { (保存しなかった場合の放電容量 - 保存した場合の放電容量) / 保存しなかった場合の放電容量 } ÷ 3 × 100

【0029】

【表1】

	自己放電率(%/年)
本発明電池A1	3.1
本発明電池A2	3.2
本発明電池A3	3.3
本発明電池A4	3.3
比較電池B	10.4

【0030】表1に示すように、非水電解液が特定のリチウム塩を含有する本発明電池A1～A4は、非水電解液がこれらのリチウム塩を含有しない比較電池Bに比べて、自己放電率が小さく、保存特性に優れている。

【0031】〔リチウム塩の含有量と保存特性の関係〕各非水電解液の調製において、各リチウム塩(LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiClO₄又はLiN(CF₃SO₂)₂)の添加量を種々変えたこと以外は、実施例1～4と同様にして、非水電解液電池を組み立てた。

【0032】次いで、これらの組み立て直後の各非水電解液電池を、200mAで4.1Vまで充電し、60°Cで二ヵ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、放電容量(保存後の放電容量)を求めた。結果を図2に示す。

【0033】図2は、縦軸に保存後の放電容量(mAh)を、また横軸に非水電解液の各リチウム塩の含有量(モル/リットル)をとって示したグラフである。図2より、非水電解液に含有させるリチウム塩は、非水電解液1リットル当たり0.05～0.50モルが好ましく、0.10～0.30モルがより好ましいことが分かる。

[0027] Because retention of two-month period with 60°C is suitable to the retention of three years with room temperature, autodischarge ratio per 1 year with the room temperature was calculated on basis of formula below. autodischarge ratio of each battery is shown in Table 1.

[0028] Autodischarge ratio (%/year) = { (discharge capacity - when it does not retain it retains discharge capacity when) / it does not retain discharge capacity } × 100 when

[0029]

[Table 1]

[0030] As shown in Table 1, as for this invention battery A1 to A4 where nonaqueous electrolyte solution contains the specific lithium salt, autodischarge ratio is small in comparison with comparison battery B where the nonaqueous electrolyte solution does not contain these lithium salt, is superior in storage property.

[0031] (content of lithium salt and something related to storage property) at time of manufacturing each nonaqueous electrolyte solution, other than thing which addition quantity of each lithium salt (LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiClO₄ or LiN(CF₃SO₂)₂) various was changed, nonaqueous electrolyte solution battery was assembled to similar to the Working Example 1 to 4.

[0032] Next, with 200 mA it charged each nonaqueous electrolyte solution battery immediately after these assembling, to 4.1 V, with 60°C two-month period after retaining, with 200 mA it discharged to 2.75 V, sought discharge capacity (discharge capacity after retaining). result is shown in Figure 2.

[0033] Figure 2, in vertical axis discharge capacity (mAh) after retaining, in addition taking the content (mole/liter) of each lithium salt of nonaqueous electrolyte solution in horizontal axis, is graph which it shows. That from Figure 2, as for lithium salt which is contained in nonaqueous electrolyte solution, the nonaqueous electrolyte solution per liter 0.05 to 0.50 mole is desirable, it understands 0.10 to 0.30 mole is more desirable.

【0034】 叙上の実施例では本発明を円筒型の非水電解液電池に適用する場合を例にして説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状の非水電解液電池に適用し得るものである。

【0035】

【発明の効果】 非水電解液が特定のリチウム塩を含有しているので、充電状態で保存した場合においても自己放電しにくく、保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例で作製した非水電解液電池（本発明電池）の断面図である。

【図2】 非水電解液のリチウム塩含有量と保存特性の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

A 1 非水電解液電池（本発明電池）

1 正極

2 負極

3 セパレータ

[0034] With above-mentioned Working Example you explained case where this invention is applied to cylindrical nonaqueous electrolyte solution battery as example, but there is not especially restriction in shape of battery, this invention is, something which such as flat type it can apply to nonaqueous electrolyte solution battery of various shape and rectangular type.

[0035]

[Effects of the Invention] Because nonaqueous electrolyte solution contains specific lithium salt, when it retains with the charged state in, self discharging it is difficult to do, in storage property is superior.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a sectional view of nonaqueous electrolyte solution battery (this invention battery) which is produced with Working Example.

[Figure 2] It is a lithium salt content of nonaqueous electrolyte solution and a graph which shows relationship of the storage property.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

A1 nonaqueous electrolyte solution battery (this invention battery)

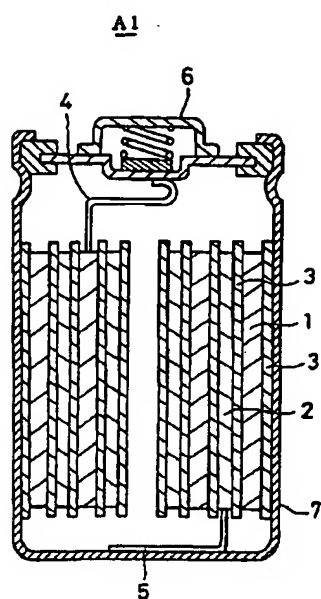
1 positive electrode

2 negative electrode

3 separator

【図 1】

[Figure 1]



【図 2】

[Figure 2]

